

熊本大学学術リポジトリ

Kumamoto University Repository System

Title	2-アリアルプロパナル類の合成 2. : 2-(4-N,N-ジメチルアミノフェニル)プロパナルの合成
Author(s)	芥川, 允元; 西村, 栄祐; 阿南, 誠一郎
Citation	熊本大学教育学部紀要 自然科学, 41: 5-8
Issue date	1992-09-30
Type	Departmental Bulletin Paper
URL	http://hdl.handle.net/2298/2248
Right	

2-アリールプロパナル類の合成 2.

2-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル) プロパナルの合成

芥川 允元・西村 栄祐*・阿南誠一郎**

A Preparation of 2-Arylpropanals 2

Synthesis of 2-(4-N, N-dimethylaminophenyl) propanal

Masamoto AKUTAGAWA, Eisuke NISHIMURA and Seichiro ANAN

(Received May 25, 1992)

2-(4-N, N-Dimethylaminophenyl) propanal was obtained in 38 and 68% yields, respectively, by the following two methods 1) Pyrolysis of the glycidate mixture, 2) Rearrangement of 4-aryl-1-propene in the presence of $\text{Ag}_2\text{O}-\text{I}_2$ in aqueous dioxane

1. 緒 言

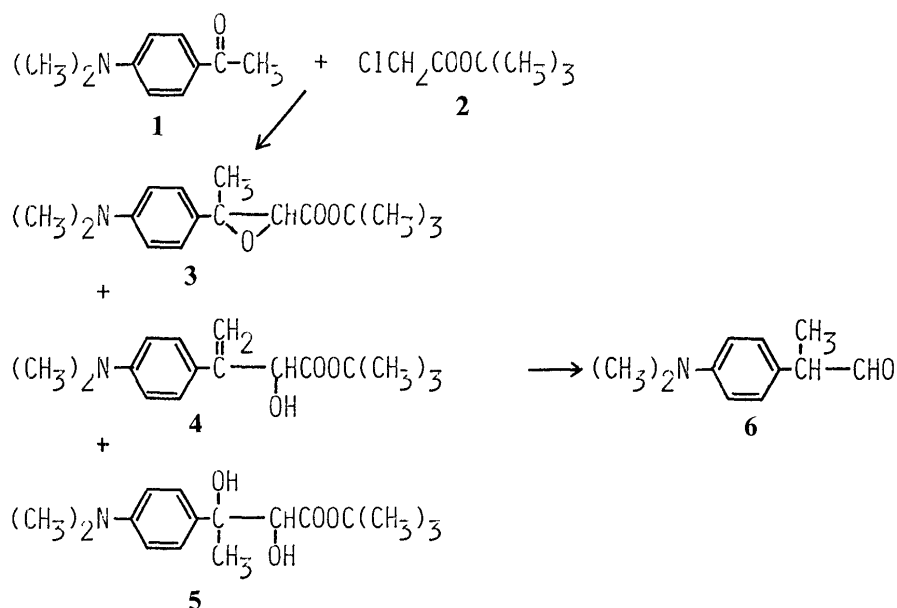
強い化学発光物質トリオキサン類の合成原料として, 2-アリールプロパナル類を6種類, *t*-ブチルグリシド酸エステル類の熱分解法¹⁾により合成し, 報告した²⁾. 今回は, 前報で報告できなかった2-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル) プロパナル **6**を, 熱分解法とH. Kikuchiら³⁾の開発した1-アリール-1-プロペンに酸化銀(1)の存在下ヨウ素と処理するという穏和な条件下で合成したので報告する.

2. 結果と考察

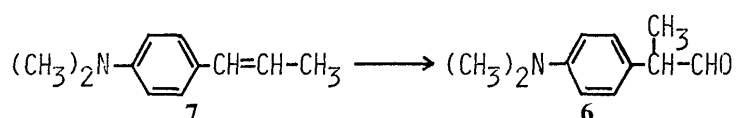
4-N, N-ジメチルアミノアセトフェノン **1**とクロロ酢酸 *t*-ブチル **2**をDarzens縮合させると3-メチル-3-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)グリシド酸 *t*-ブチル **3**と, 生じた**3**が開環した2-ヒドロキシ-3-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)ブタ-3-エン酸 *t*-ブチル **4**, 2, 3-ジヒドロキシ-3-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)ブタン酸 *t*-ブチル **5**の混合物を得たが, これには未反応の原料**1**を19%含んでいることがわかった. この混合物を, そのまま, 熱分解するとそれらはすべて2-(4-N, N-ジメチルアミノフェニル)プロパナル **6**を生じることがわかっている. 最適の反応条件210°C, 12分で熱分解を行っても収率は38%に留まり, なお, 不純物として原料のアセトフェノン **1**が10%程度混入していることがわかった. **1**はカラムクロマトグラフィーである程度除去できるが, 目的の**6**の収率が著しく減少する. 次の化学発光物質合成の際, 不純物**1**の混入は分解反応を誘発するので, 純度が高く収率のよりよい**6**の合成法の開発が期待された.

* 多良木町立多良木中学校

** 熊本県教育庁



一般的な 2-アリールプロパナル合成法を述べた H Kikuchi らの報告に基づいて純度の高い **6** を合成することにした。F Sachs ら⁴⁾の報告に基づき 2 段階の反応で得た 4-N, N-ジメチルアミノ-1-プロペニルベンゼン **7** を水-ジオキサンの混合溶媒系で酸化銀の存在下ヨウ素を反応させるとヨードヒドリン中間体を経てフェニル基の転位を伴い、**6** を 68% の収率で得た。この反応は、4-メトキシフェニル基など他のアリール基の場合の反応時間 4~24 時間と比べて極端に短くて 10 分で済み、また、室温で反応を行うより 60℃ まで反応温度を上げたほうが収率は 10% 程度向上することがわかった。



3. 実験の部

3. 1 試薬および測定装置

各試薬は市販品をそのまま使い、必要なものは常法により精製した。

NMR は日本電子 TNM-GX 400 型、元素分析は熊本大学分析センター白木邦子氏に依頼した。

3. 2 Darzens 縮合による 3-メチルー 3- (4-N, N-ジメチルアミノフェニル) クリシト酸 t-フチル **3** の合成

4-N, N-ジメチルアミノアセトフェノン **1** 8.16g (50 mmol) とクロロ酢酸 t-フチル **2** 7.75g (51.5 mmol) を無水エーテル 100ml に窒素気流中で撹拌しながらカリウム t-ブトキシド (t-ブタノール 46ml とカリウム 2.1g (53.5 mmol) で使用直前に調製) を 20~25℃ に保ちつつ徐々に滴下した。滴下終了後、2 時間放置し減圧下 t-ブタノールを留去した。得られた粘稠液体に水を加え、

エーテルで抽出し、脱水した後エーテルを留去し、黄色粘稠液体 13.2 g を得た。3 (23%), 4 (25%) と 5 (33%) (1 の回収率 19%) の混合物であることが $^1\text{H-NMR}$ の測定結果からわかった。シリカゲルのカラムクロマトグラフィーで分離し、5 だけは単離できた。無色針状結晶, mp 135~135.5 °C.

分析値 C 64.72, H 8.41, N 4.73 %

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ としての

計算値 C 65.06, H 8.53, N 4.74 %

3.3 2-(4-N, N-シメチルアミノフェニル)プロパナール 6 の合成 1)

Darzens 縮合による 3-メチル-3-(4-N, N-シメチルアミノフェニル)グリシド酸 t-ブチル混合物 6.0 g (3, 4, 5 (18.9 mmol), 1.44 mmol) をアルゴン気流中 210 °C で 12 分間加熱した。イソフチレンと二酸化炭素の発生が終わったところで反応を終了し、得た黄色液体をカラムクロマトグラフィーで分離し、6 の黄色液体 1.28 g (38%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.36 (3H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$), 2.90 (6H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$), 3.48 (1H, d q, $J=2\text{ Hz}$, 7 Hz , $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$), 6.66 (2H, A_2B_2 , $J=9\text{ Hz}$), 7.03 (2H, A_2B_2 , $J=9\text{ Hz}$), 9.55 (1H, d, $J=2\text{ Hz}$, $-\text{CHO}$)

3.4 4-N, N-シメチルアミノ-1-プロペニルヘンセン 7 の合成

4-N, N-シメチルアミノベンズアルデヒドと臭化エチルマグネシウムのグリニャール反応によって得たエチルー (4-N, N-シメチルアミノフェニル) カルビノール⁴⁾ 8.66 g (48 mmol) をサーベルフラスコに入れ、188~190 °C で 6 分間加熱分解を行わせ、冷却後、直ちにカラムクロマトグラフィーで分離した。mp 43~45 °C (粗収率 100%)。エタノールで再結晶し、無色針状結晶, mp 46.5~48 °C (収率 77%) (文献値⁴⁾ mp 48 °C) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.82 (3H, d, $J=5.2\text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 2.88 (6H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$), 5.86~6.41 (2H, m, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), 6.63 (2H, A_2B_2 , $J=8.8\text{ Hz}$), 7.18 (2H, A_2B_2 , $J=8.8\text{ Hz}$).

分析値 C 81.66, H 9.41, N 8.79 %

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ としての

計算値 C 81.93, H 9.38, N 8.69 %.

3.5 2-(4-N, N-シメチルアミノフェニル)プロパナール 6 の合成 2)

4-N, N-シメチルアミノ-1-プロペニルベンゼン 7 1.39 g (8.6 mmol), ヨウ素 2.6 g (10 mmol), 酸化銀 (I) 6 g (25.9 mmol) を水 8.6 ml とシオキサソ 43 ml との混合溶媒に加え、ホットスターラーでゆっくり加熱しながら攪拌した。10 分後、液温が 60 °C になりヨウ素の褐色が退色したところで反応を中止した。エーテル抽出し、30%ヨウ化カリウム水溶液でエーテル層から完全にヨウ素を除き、洗浄脱水した後、溶媒を留去して赤褐色液体 1.51 g (99%) を得た。カラムクロマトグラフィーで精製し、淡黄色液体 6 1.04 g (68%) を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 1.36 (3H, d, $J=7.0\text{ Hz}$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$), 2.90 (6H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$), 3.48 (1H, d q, $J=2\text{ Hz}$, 7 Hz , $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CHO}$), 6.66 (2H, A_2B_2 , $J=9\text{ Hz}$), 7.03 (2H, A_2B_2 , $J=9\text{ Hz}$), 9.55 (1H, d, $J=2\text{ Hz}$, $-\text{CHO}$).

分析値 C 74.45, H 8.60, N 7.75 %

$C_{11}H_{15}NO$ としての

計算値 C 74.54, H 8.53, N 7.90%.

文 献

- 1) E. P. BLANCHARD Jr and G. BUCHI, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 955 (1963)
- 2) M. AKUTAGAWA, *Mem. Fac. Educ. Kumamoto Univ. Nat. Sci.*, **No. 34**, 35 (1985)
- 3) H. KIKUCHI, K. KOGURE and M. TOYODA, *Chem. Lett.*, **1984**, 341 (1984)
- 4) F. SACHS and L. SACHS, *Ber.*, **38**, 511 (1905)